



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 103 18 109.1

Anmeldetag: 22. April 2003

Anmelder/Inhaber: Bayer Aktiengesellschaft,
51368 Leverkusen/DE

Bezeichnung: Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von
elastomermodifizierten Thermoplasten

IPC: C 08 J, C 08 L, B 29 B

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 12. Februar 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

A handwritten signature in black ink, consisting of a large, stylized 'R' followed by a horizontal line.

Dzierzon

**Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von elastomermodifizierten
Thermoplasten**

5 Die vorliegende Erfindung betrifft elastomermodifizierte Thermoplaste und thermoplastische Formmassen mit niedrigen Monomerrestgehalten und heller Farbe und ein Verfahren sowie eine Vorrichtung zu ihrer Herstellung.

10 Polymere weisen stets einen Restanteil von Monomeren, aus welchen sie aufgebaut sind, und eine Eigenfarbe auf. Häufig ist die Entfernung der Restmonomeren aus den Formmassen mit einer thermischen Belastung verbunden, was zu einer unerwünschten Intensivierung der Eigenfarbe führt. Zur Verbesserung der Eigenschaften ist es wesentlich, die Restmonomeren in geeigneter Weise zu entfernen.

15 In der Praxis ist generell eine helle Eigenfarbe erwünscht. Bei eingefärbten Produkten erzeugt dies auch einen wirtschaftlichen Nutzen, weil die Menge an Farbstoff zur Einfärbung reduziert werden kann und nicht in verstärktem Maß zur Überdeckung einer gelblichen Eigenfarbe eingesetzt werden muss.

20 Eine Entfernung von Restmonomeren auf chemischem Weg wird beispielsweise in der EP-A1-0 768 337 beschrieben. Die Entfernung der Restmonomeren erfolgt dabei durch Zusatz CH-acider organischer Verbindungen. Durch dieses bekannte Verfahren lassen sich Monomere wie Styrol und Acrylnitril zuverlässig entfernen, jedoch keine Lösemittel oder Nebenprodukte der Polymerisation. Der gleiche Mangel tritt beim
25 Verfahren zur Reduzierung der Restmonomeren mit Alkali- (bi)-sulfid auf(DE-A1-2 546 182). Die chemische Umwandlung von Restmonomeren führt jedoch unter Umständen zu Produkten mit unerwünschter ökologischer Relevanz, wodurch der Einsatz dieser Produkte in der Praxis deutlich erschwert wird.

30 Bei einem anderen bekannten Verfahren werden die Restmonomere in einem zusätzlichen Verfahrensschritt in Extrudern mit und ohne Wasserzusatz unter Vakuum ent-

fernt. Der zusätzliche Verfahrensschritt führt zu einer Kostenerhöhung und einer weiteren unerwünschten Farbvertiefung der Produkte

5 Als aufwendig erweist sich ein Verfahren zur Entfernung von Restmonomeren durch Injektion von superkritischen Lösungsmitteln in die Polymerschmelze (EP-A1-0 798 314).

10 Ein geeignetes Verfahren zur Herstellung elastomermodifizierter Thermoplaste ist in der EP-A1-0 867 463 beschrieben. In einem Mischknetzer wird feuchtes, restmonomerenhaltiges mit Styrol und Acrylnitril gepropftes Polybutadienpulver mit Poly-Styrolacrylnitrilschmelze vermengt und unter gleichzeitiger Verdampfung des Wassers von Restmonomeren befreit. Das fertige ABS wird am Ende des Ausdampfapparats ausgetragen und in Granulatform überführt. Nachteilig an diesem Verfahren ist, dass die erzielbare Durchsatzleistung begrenzt ist. Bei hoher Durchsatzleistung
15 wird Pulver in erheblichem Maß nicht in die Schmelze eingearbeitet, sondern mit den Brüden mitgerissen. Dies führt zu Ausbeuteverlusten und zu instabilen Betriebszuständen. Um dem entgegenzuwirken, kann durch die Betriebsweise des Mischkneters ein Rückstau an Schmelze am Austrag des Mischkneters erzeugt werden. Diese Schmelze soll das Pulver binden und am Austreten hindern. Diese Verfahrensweise ist jedoch nur in eingeschränktem Maße nutzbar.
20

Ausgehend von diesem bekannten Verfahren, liegt der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren Verfügung zu stellen, das die geschilderten Nachteile nicht aufweist.

25 Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1 mit den kennzeichnenden Merkmalen des Anspruchs 1 gelöst.

30 Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von elastomermodifizierten Thermoplasten durch Mischen von Elastomer D), insbesondere von Kautschuk, der durch Ppropfpolymerisation mit einer Hülle aus einem thermoplastischen

Kunststoff A) umgeben ist, mit einem thermoplastischen Kunststoff B), wobei das feuchte gepfropfte Elastomer D), insbesondere ein Pfropfpolymer, das aus einem Latex gefällt ist, auf 1 bis 50 Gew.-%, insbesondere 5 bis 50 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 10 bis 40 Gew.-%, Restfeuchte entwässert und in den als Schmelze vor-
5 liegenden thermoplastischen Kunststoff B) eingemischt wird, wobei das gepfropfte Elastomer D) vorentwässert wird und das Schmelzen des Elastomeren D), das Legieren des Elastomeren D) mit der Schmelze des thermoplastischen Kunststoffs B), sowie die Entfernung von weiteren organischen flüchtigen Bestandteilen C) in einem kontinuierlich durchlaufenen Knetreaktor mit Knetbarren erfolgt, der so auf-
10 gebaut ist, dass ein Teil der Knetbarren das Kunststoffmaterial in Richtung des Reaktoreinlasses rückfördert.

Bevorzugt ist ein Verfahren, dadurch gekennzeichnet, dass das Vorentwässern des Elastomeren D) in einer Zentrifuge, einer Entwässerungsschnecke oder in einer
15 Sequenz beider Aggregate erfolgt.

Bevorzugt ist eine Ausführung des Verfahrens bei der die zum Aufschmelzen, Aufheizen und Ausdampfen der Polymermischung notwendige Energie mechanisch über die Knetwirkung der Rotoren und thermisch über die Gehäuseflächen eines Knet-
20 reaktors eingebracht wird, wobei das Verhältnis zwischen in die Mischung einzubringender mechanischer und thermischer Energie von 4 : 1 bis 1 : 6, insbesondere von 2,5 : 1 bis 1 : 4 beträgt.

Bevorzugt wird der Prozess in einem großvolumigen teilweise gefüllten Knetreaktor mit rotierenden Einbauten durchgeführt, in dem pro Liter Prozessraum nicht mehr als
25 5 kg/h Polymer durchgesetzt werden.

Besonders bevorzugt ist ein Verfahren, dadurch gekennzeichnet, dass bei der Mischung von gepfropftem Elastomer D) und Thermoplast B) zusätzlich Farb-
30 und/oder Zuschlagstoffe zugegeben werden.

Besonders bevorzugt werden Farb- und/oder Zuschlagstoffe der Polymermischung in einem dem Reaktor nachgeschalteten statischen Mischer zugegeben.

5 Nach einer Variante wird das Verfahren bevorzugt in einem Knetreaktor mit Knetreaktoreinbauten durchgeführt, deren spezifische Antriebsleistung von 0,01 bis 1 kWh pro kg trockene Polymerschmelze, bevorzugt 0,05 bis 0,5 kWh/kg und besonders bevorzugt 0,05 bis 0,25 kWh/kg beträgt.

10 In einer besonders bevorzugten Variante des Verfahrens erfolgt die Rückförderung der Knetbarren im Auslassbereich des Knetreaktors.

Die Vorentwässerung erfolgt besonders bevorzugt in einer kontinuierlichen Abpressvorrichtung, gegebenenfalls mit variabler Stauvorrichtung, insbesondere in einer Schneckenpresse.

15 Insbesondere wird die Vorentwässerung bei einer Temperatur unterhalb der Glas-temperatur des Thermoplasten A), bevorzugt kleiner 90°C ausgeführt.

20 Bei der Vorentwässerung wird besonders bevorzugt eine Energie von 0,018 bis 0,05 kWh/kg Polymer, bevorzugt 0,018 bis 0,03 kWh/kg Polymer aufgewendet.

Der Wassergehalt des Produktes der Vorentwässerung beträgt insbesondere bevorzugt 10 bis 23 Gew.-%, bevorzugt bei 16 bis 21 Gew.-%.

25 Aus der EP-A1-0 734 825 ist ein Verfahren zur Herstellung von Thermoplasten bekannt, bei welchem Wasser aus einer Elastomerkomponente in einem Extruder ZSK der Fa. Werner und Pfleiderer abgepresst und ausdrücklich die Verwendung einer Seiherschnecke als störanfällig beschrieben wird. Dort wird auch darauf hingewiesen, dass die Ausdampfung von viel Wasser aufwendig ist.

30

Dem Vorurteil aus dem gattungsbildenden Stand der Technik entgegen, gelingt es bei der vorliegenden Erfindung, Wasser mit einer Seiherschnecke vorteilhaft abzu-
pressen und den Vorteil der Reinigungswirkung mittels einer Wasserdampfdestilla-
tion in einem geeigneten Folgeapparat nach der Vereinigung der Elastomerkompo-
nente mit der kautschukfreien Komponente zu nutzen. Die Verwendung von zwei
Apparaten erhöht die Flexibilität des erfindungsgemäßen Verfahrens.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens geeignete Elastomere D)
(Pfropfpolymere) sind pfropfpolymerisierte Vinylverbindungen wie z.B. von Styrol,
 α -Methylstyrol, Acrylnitril, Methylmethacrylat und Alkylacrylat oder deren
Mischungen; besonders bevorzugt sind Methylmethacrylat sowie Mischungen von
Styrol und Acrylnitril, von α -Methylstyrol und Acrylnitril, von Methylmethacrylat
und Styrol, von Methylmethacrylat und Alkylacrylat, von α -Methylstyrol, Methyl-
methacrylat und Acrylnitril. Als Kautschuke (Pfropfgrundlagen) kommen Dienhomo-
und -Copolymerisate z.B. von Butadien, Isopren, Chloropren, gegebenenfalls mit bis
zu 35 Gew.-% Comonomeren wie Styrol, Acrylnitril, Methylmethacrylat, Alkyl-
acrylat, Vinylmethylether in Betracht oder Alkylacrylat-Polymerisate (insbesondere
von C_1 - C_{10} -Alkylacrylaten), die gegebenenfalls bis zu 20 Gew.-% Vinylmonomere,
wie Styrol, Acrylnitril, Vinylacetat, C_1 - C_{10} -Alkylmethacrylat einpolymerisiert
enthalten; die Acrylatkautschuke sind gegebenenfalls durch Einpolymerisieren
polyfunktioneller Vinyl- oder Allylmonomere partiell vernetzt; vernetzende Mono-
mere sind z.B. Bis-Acrylate, Bis-Acrylamide, Butadien, Acrylsäurevinylester,
Triallylcyanurat, Trialkylisocyanurat, Zitronensäuretrisallylester, Bis-Carbonsäure-
vinylester.

Als Elastomer kann im erfindungsgemäßen Verfahren jedes Polymer eingesetzt wer-
den, das elastomere Eigenschaften hat und einem Extruder zugeführt werden kann.
Geeignete Kautschuke sind z.B. Nitrilkautschuke bzw. teilverseifte Nitrilkautschuke.
Insbesondere werden teilchenförmige Kautschuke verwendet. Besonders bevorzugt
sind solche Kautschuke, die eine aufgepfropfte Hülle aus anderem, in der Regel nicht
elastomerem thermoplastischen Kunststoff A aufweisen.

Acrylatkautschuke enthalten die vernetzenden Monomere in Mengen bis maximal 5 Gew.-%. Die Kautschuke können auch Kern/Mantel-Struktur besitzen, d.h. die Acrylatkautschukpartikel enthalten einen Kautschukkern, der sich strukturell von dem ihn umgebenden Acrylatkautschuk unterscheidet, oder einen harten Thermoplastharzkern. Insbesondere können Stufen aus einem oder mehreren der Monomeren Styrol, Alkylstyrol, Acrylnitril, Methylmethacrylat polymerisiert werden. Bevorzugt sind Ppropfpolymeren auf Basis von Butadien/Styrol/Acrylnitril, n-Butylacrylat/Styrol/Acrylnitril, Butadien/n-Butylacrylat/Styrol/Acrylnitril, n-Butylacrylat/Styrol/Methylmethacrylat, Butadien/Styrol/Acrylnitril/Methylmethacrylat und Butadien/n-Butylacrylat/Methylmethacrylat/Styrol/Acrylnitril.

Zusammen mit diesen bevorzugten Ppropfpolymeren (Elastomer D)) werden als thermoplastische Kunststoffe B Styrol-Acrylnitril-(SAN)-Copolymere, Polystyrol, Polymethylmethacrylat, Polyvinylchlorid oder Mischungen dieser Polymere eingesetzt.

Dabei sind SAN-Polymere, Polymethylmethacrylat (PMMA) oder Mischungen dieser Polymere besonders bevorzugt als Kunststoff B. Besonders bevorzugt eingesetzte Copolymerisate werden erhalten aus 20 bis 40 Gew.-% Acrylnitril und 80 bis 60 Gew.-% Styrol oder α -Methylstyrol. Sie sind bekannt und lassen sich durch radikalische Polymerisation z.B. in Emulsion, Suspension, Lösungs- oder Masse herstellen. Die Copolymerisate besitzen vorzugsweise ein Molekulargewicht M_w von 15 000 bis 200 000.

Weiterhin können als thermoplastische Kunststoffe B auch Polycarbonat, Polybutylenterephthalat, Polyoxymethylen, Polymethylmethacrylat, Polyphenylensulfid, Polysulfone, Polyethersulfone und Polyamide und Mischungen dieser Thermoplasten eingesetzt werden.

Die Ppropfpolymerisat-Latices enthalten im allgemeinen 30 bis 90 Gew.-% Kautschuk, bevorzugt 50 bis 85 Gew.-%.

Die Vinylpolymerisatlatices können in bekannter Weise durch Emulsionspolymerisation in wässrigen Medien bzw. Emulsionsppropfpolymerisation in Gegenwart von Kautschuklatices hergestellt werden. Im Falle von kautschukfreien Polymerisaten werden die Monomere bei pH-Werten von ca. 12 bis 2, insbesondere von 10 bis 3, radikalisch in Gegenwart von Seifen (Emulgatoren) in wässrigem Medium polymerisiert. Als Initiatoren kommen insbesondere wasserlösliche Radikalbildner wie Peroxodisulfate, Peroxodiphosphate, wasserlösliche Hydroperoxide und Peroxosäuren in Betracht, sowie Redoxinitiatorsysteme. Die Polymerisation, die normalerweise bei 40 bis 90°C durchgeführt wird, erfordert die Anwesenheit eines ionischen Emulgators, insbesondere eines anionischen Emulgators, in Mengen bis zu 4 Gew.-%, bevorzugt bis zu 2,5 Gew.-%, bezogen auf die Monomere. Geeignete Emulgatoren sind beispielsweise Fettsäuresalze, Alkylsulfonsäuresalze mit längerkettigen Alkylresten und Schwefelsäurealkylhalbester mit längerkettigen Alkylresten sowie bevorzugt Alkalisalze der disproportionierten Abietinsäure.

Die so hergestellten Vinylpolymerisat-Latices weisen i.a. einen Polymerfeststoffgehalt von 10 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise von 25 bis 50 Gew.-% auf. Der Anteil an nicht polymerisierten Monomeren im Latex beträgt in der Regel 0 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 5 Gew.-% bezogen auf den Polymerfeststoffgehalt des Latex. Die Größe der Vinylpolymerisat-Latexteilchen beträgt 50 bis 1 000 nm, vorzugsweise 80 bis 650 nm.

Die Latices werden nach grundsätzlich bekannten Verfahren koaguliert (siehe z.B. EP 459 161 A2).

Als Koagulans verwendet man vorzugsweise wässrige Lösungen von wasserlöslichen anorganischen oder organischen Säuren und/oder Salzen, wie Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Borsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Zitronen-

säure, Alkali-, Erdalkali-, Zink- und Aluminium-chloride-, -sulfate, -formiate, -acetate, -phosphate, -carbonate, Aluminate, teilverseifte Polyvinylacetate gegebenenfalls in Kombinationen mit anorganischen oder organischen Säuren. Je nach zu koagulierender Vinylpolymerisatlatexmischung benutzt man 0,2 bis 25 gew.-%ige wässrige Lösungen.

Unter organischen flüchtigen Bestandteilen C werden Monomere und niedermolekulare Oligomere der eingesetzten thermoplastischen Polymere bzw. der Elastomere oder Pflropfpolymere (z.B. Styrol, Acrylnitril), Emulgatorbestandteile (z.B. Dihydroabietinsäure) oder Nebenprodukte der Polymerisation sowie Lösemittel, die bei der Herstellung der Pflropfpolymere bzw. Thermoplasten eingesetzt werden (z.B. Ethylbenzol, MEK), verstanden.

Bevorzugt werden die oben genannten Copolymerisate von ethylenisch ungesättigten Monomeren eingesetzt. Auch Mischungen verschiedener Copolymerisate sind geeignet. Insbesondere kommen in Frage:

Mischungen aus kautschukfreien (im Folgenden als D.1 bezeichnet) und kautschukhaltigen (nachfolgend D.2 genannt) Vinylpolymerisaten.

Bevorzugte Vinylpolymerisate D.1 sind Copolymerisate aus einerseits Styrol, α -Methylstyrol, kernsubstituiertem Styrol oder Mischungen (D.1.1) und andererseits Acrylnitril, (D.1.2).

Die Copolymerisate können vorzugsweise 50 bis 98 Gew.-% D.1.1 und 50 bis 2 Gew.-% D.1.2 enthalten.

Besonders bevorzugte Copolymerisate D.1 sind solche aus Styrol, Acrylnitril und aus α -Methylstyrol. Die bekanntesten sind Styrol-Acrylnitril-Copolymerisate, die durch radikalische Polymerisation, insbesondere durch Emulsions-, Suspensions-, Lösungs- oder Massepolymerisation hergestellt werden können. Die Copolymerisate D.1 besit-

zen vorzugsweise Molekulargewichte \bar{M}_w (Gewichtsmittel, ermittelt durch Lichtstreuung oder Sedimentation) von 15.000 bis 200.000.

5 Die kautschukhaltigen Vinylpolymerisate D.2 umfassen z.B. Pfropf(co)polymerisate mit kautschukelastischen Eigenschaften, die im wesentlichen aus mindestens zwei der folgenden Monomeren erhältlich sind: Butadien-1,3, Isopropen, Styrol, α -Methylstyrol, Acrylnitril, Ethylen, Propylen, Solche Polymerisate sind beispielsweise in "Methoden der Organischen Chemie" (Houben-Weyl), Bd. 14/1, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, S. 393-406 und in C.B. Bucknall, "Toughened Plastics", Appl. Science Publishers, London 1977, beschrieben. Im allgemeinen sind die Polymerisate A.2 partiell vernetzt und sie besitzen im allgemeinen Gelgehalte von über 20 Gew.-%, vorzugsweise über 40 Gew.-%.

15 Ganz besonders bevorzugte kautschukhaltige Vinylpolymerisate D.2 sind Pfropfpolymerisate aus:

- D.2.1 5 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 80 Gew.-%, einer Mischung aus
- 20 D.2.1.1 50 bis 95 Gew.-% Styrol, α -Methylstyrol,
- D.2.1.2 5 bis 50 Gew.-% Acrylnitril,
- D.2.2 5 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 70 Gew.-% Kautschuk-Polymerisat mit einer Glasübergangstemperatur unter -10°C .
- 25

Bevorzugte Pfropfpolymerisate D.2 sind z.B. mit Styrol gepfropfte Polybutadiene, Butadien/Styrol-Copolymerisate, d.h. Copolymerisate der in der DE-A1-1 694 173 beschriebenen Art; Acrylnitril, Styrol und/oder Alkylstyrolen gepfropfte Polybutadiene, Butadien/Styrol- oder Butadien/Acrylnitril-Copolymerisate, Polyisobutene oder Polyisoprene, wie sie beispielsweise in der DE-A1-2 348 377 beschrieben sind.

30

Besonders bevorzugte Polymerisate D.2 sind ABS-Polymerisate, wie sie beispielsweise in der DE-A1-2 035 390 oder DE-A1-2 248 242 beschrieben sind.

- 5 Besonders bevorzugt sind Pfropfkautschuke mit Kautschukgehalten von mindestens 50 Gew.%, vorzugsweise mindestens 55 Gew.-%.

10 Besonders bevorzugte Pfropfpolymerisate D.2 sind erhältlich durch Pfropfpolymerisation von 30 bis 90 Gew.-% vorzugsweise 50 bis 85 Gew.-%, insbesondere 60 bis 80 Gew.-%, bezogen auf Pfropfpolymerisat D.2, eines Butadien-Polymerisats mit mindestens 50 Gew.-%, Butadienresten (als Pfropfgrundlage D.2.2).

15 Im Allgemeinen beträgt der Gelanteil der Pfropfgrundlage mindestens 20 Gew.-% (in Toluol gemessen), der Pfropfgrad G 0,15 bis 0,55.

20 Das Butadienpolymerisat kann neben Butadienresten bis zu 50 Gew.-% Reste anderer ethylenisch ungesättigter Monomere, wie Styrol, Acrylnitril, enthalten, bevorzugt ist Polybutadien.

25 Bei der Pfropfpolymerisation werden die Pfropfmonomeren bekanntlich nicht vollständig auf die Pfropfgrundlage polymerisiert; erfindungsgemäß schließen Pfropfpolymerisate D.2 aber Produkte ein, die durch Polymerisation der Pfropfmonomere in Gegenwart der Pfropfgrundlage gewonnen werden.

30 Der Gelgehalt der Pfropfgrundlage D.2.2 wird bei 25°C in Dimethylformamid bestimmt (M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn, Polymeranalytik I und II, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart 1977).

35 Die Pfropfpolymerisate D.2 können nach bekannten Verfahren wie Suspensions-, oder Emulsionsverfahren hergestellt werden.

Knetreaktoren im Sinne der Erfindung sind Reaktoren mit Knetwellen zum Eintrag mechanischer Energie in das zu behandelnde Mischgut, wobei die Knetwellen längs ihrer Achse mit einer Mehrzahl von, nicht notwendigerweise runden, Knetscheiben versehen sind. Die Scheiben sind mit mindestens einem axial ausgerichteten und den Umfang des Gehäuses abschabenden Werkzeug, den sogenannten „Knetbarren“ versehen. Üblicherweise gibt man den Knetbarren einen Anstellwinkel zur Längsachse der Maschine, so dass sie einen Transport des zu verarbeitenden Produktes vom Eintritt zum Austritt bewerkstelligen. Der Knetreaktor weist mindestens zwei Eingänge für das Misch-/Reaktionsgut und in seinem Endbereich einen Austrag für das Polymere sowie einen Auslass für die freiwerdenden Dämpfe auf. Eine vorteilhafte Anordnung der Ein- und Auslässe wird in EP-A1-0 867 463 beschrieben.

Überraschend wurde gefunden, dass ohne die oben beschriebenen Nachteile helle Produkte mit niedrigen Restmonomeren zur Verfügung gestellt werden können, wenn bei der Vereinigung von Schmelze z.B. der Produkte D.1 und feuchten Pulvern der Produkte D.2 in einem Mischkneteter an den Knetwellen rückfördernde Knetbarren angebracht werden, wie weiter unten noch näher beschrieben werden wird. Die rückfördernden Knetbarren werden bevorzugt nahe dem Produktaustrag angebracht, besonders bevorzugt auf 15 – 25 % der produktberührten Länge der Knetrachse vom Produktaustrag an. Die erfindungsgemäß angebrachten Knetbarren wirken durch diese Anstellung dem Transport des Produktes in der Maschine entgegen.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass trotz verschlechterter Transportwirkung der Durchsatz bedingt durch diese Maßnahme erheblich gesteigert werden kann. Dies ist begründet durch eine erhöhte Leistungsaufnahme des Mischkneteterantriebs, die es erlaubt, eine höhere Menge an Wasser zu verdampfen.

Ein weiterer Vorteil der höheren Knetleistung besteht darin, dass die Temperatur, mit der die Apparatewände beheizt werden, gesenkt werden kann. Die Beheizung erfolgt mit einer Temperatur von 200 bis 230°C, bevorzugt 200 bis 220°C. Die an den Wänden anhaftenden Schichten werden dadurch thermisch geringer belastet. Weiter-

hin ist es möglich, im Vergleich zu der in der EP-A1-0 867 463 beschriebenen Verfahrensweise, niedrigere Drehzahlen einzusetzen, wodurch die Scherbelastung in den Spalten zwischen den Knetbarren und der Gehäusewand und zwischen den Knetbarren und dem gegenüberliegenden Rotor nochmals deutlich reduziert werden können. Durch die rückfördernd angestellten Knetbarren wird die Benetzung der stromaufwärts liegenden Einbauten gefördert, so dass das Pulver gebunden und nicht vom vorbeiströmenden Wasserdampf mitgerissen wird. Die Reinigung von den Restflüchtigen erfolgt schonend im Wasserdampfstrom.

Überraschend wurde auch gefunden, dass zusätzlich eine schonende Vorbehandlung von feuchten Pulvern D.2 in einer kontinuierlichen Abpressvorrichtung bei tiefer Temperatur derartig durchgeführt werden kann, dass keine oder nur eine minimale Plastifizierung erfolgt, so dass Qualitätseinbußen vermieden werden können. Die kontinuierliche Entwässerung erfolgt durch einen an sich bekannten Schneckenförderer, dessen Gehäuse zur Abfuhr des Wassers mit Schlitzfenstern versehen ist. Zu diesem Zweck kann das Gehäuse aus zusammengehaltenen Stäben aufgebaut sein oder Siebflächen aufweisen. Da das Polymer in den Entwässerungszonen nicht plastifiziert, kommt es nicht zum Verstopfen der Entwässerungsschlitzfenster.

Weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Knetreaktor, insbesondere zur Durchführung eines Verfahrens nach Anspruch 1, mindestens ausgestattet mit zwei achsparallelen Wellen, wobei auf beiden Wellen Scheiben mit an ihrem Umfang angeordneten Knetbarren zur Förderung des Reaktionsgemisches vorgesehen sind, mit einem die Einbauten umschließenden Gehäuse mit mind. zwei Einlässen und einem Austrag für das Produkt, einem Antriebsmittel für die gleich- oder gegensinnige Rotation der Wellen sowie einer Heiz-/ Kühleinrichtung, dadurch gekennzeichnet, dass ein Teil der Knetbarren einen solchen Anstellwinkel zu ihrer Bewegungsrichtung aufweisen, dass sie bei einer durch das Antriebsmittel bewirkten Drehung der Wellen das Produkt vom Austrag weg in Richtung der Einlässe fördern.

Besonders bevorzugt ist ein Knetreaktor, dadurch gekennzeichnet, dass die an den drei bis fünf zum Austrag nächststehend angeordneten Scheiben befindlichen Knetbarren einen Anstellwinkel mit Rückförderungswirkung aufweisen.

- 5 Weiterer Gegenstand der Erfindung sind Formmassen hergestellt aus elastomermodifizierten Thermoplasten erhalten nach einem oben genannten Verfahren sowie Formkörper hergestellt aus diesen Formmassen.

- 10 Die Schneckenwelle ist entweder durchgehend mit förderaktivem Schneckengewinde versehen oder mit einem an einer oder mehreren Stelle/n unterbrochenen Gewinde. In den Unterbrechungen des Gewindes werden dann vorteilhaft am Gehäuse Bolzen angebracht, die eine Rotation des Pulvers mit der Schnecke verhindern. Um eine noch bessere Abpresswirkung zu erzielen, wird der freie Querschnitt am Austritt des Schneckenförderers teilweise verschlossen. Bevorzugt wird der freie Querschnitt um
- 15 50 bis 95 % reduziert. Besonders bevorzugt geschieht dies durch eine variable Drosseleinrichtung in Form von beweglichen Schiebern oder Lochblenden. Am Austritt der Schnecke kann zur Steigerung der Stauwirkung ein konisch erweiterter Schneckenkerndurchmesser eingesetzt werden. Vorzugsweise werden außerhalb der Schneckenförderzonen konisch zulaufende oder sich verengende Kanäle vermieden.
- 20 Auf diese Weise werden 60 bis 85 % des anhaftenden Wassers entfernt, wobei lediglich 0,016 bis 0,05 kWh, bevorzugt 0,018 bis 0,03 kWh/kg an Energie pro kg Polymer aufgewendet werden müssen. Das erfindungsgemäße Verfahren ist somit sehr energieeffizient. Ausgehend von einer Anfangsfeuchte von 25 bis 60 % werden 60 bis 85 % des im Feuchtgut enthaltenen Wassers entfernt. Man erzielt ohne
- 25 Plastifizierung oder mit einem sehr geringen plastifizierten Anteil im Pulver D.2 Wassergehalte von 10 bis 20 %.

- 30 Die erfindungsgemäße Abpressung führt ebenfalls zu einer Minderung des Pulverflugs und ermöglicht eine erhebliche Steigerung des Durchsatzes. Sie trägt dazu bei, dass das Verfahren betriebssicher ist und restmonomerearme und farbheile Formmassen hergestellt werden können.

Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Abpressweise ist eine Reduzierung des Gehaltes an Salzen, welche aus der Polymerisation stammen und üblicherweise durch Waschen entfernt werden müssen.

5

Es ist entweder möglich, nur die Abpressmethode unter Verzicht des Einsatzes der rückfördernden Elemente im Mischknetter einzusetzen oder aber nur die Vorrichtung mit rückfördernden Elementen im Ausdampfknetter einzusetzen.

10

Besonders vorteilhaft jedoch wird die schonende erfindungsgemäße Abpressung zusätzlich zur Vorrichtung mit rückfördernden Elementen im Ausdampfknetter eingesetzt.

15

Erfindungsgemäß können die beschriebenen Homo- bzw. Copolymerisate teilweise durch andere Thermoplaste ersetzt werden. Die anderen Thermoplaste sind vorzugsweise ausgewählt aus mindestens einem Thermoplasten der Gruppe der Polycarbonate, Polyestercarbonate, Polyester, vorzugsweise Polyalkylenterephthalate.

20

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Formmassen weitere Zusatzstoffe ausgewählt aus mindestens einem der Gruppe der Flammenschutzmittel, Anti-Dripping-Mittel, feinstteilige anorganische Verbindungen und Füll- und Verstärkungstoffe enthalten.

25

Mischung aus kautschukfreien (D.1) und kautschukhaltigen Vinylpolymerisaten (D.2) enthalten vorzugsweise insbesondere

30

- a. 0,5 bis 90 Gew.-Teile, vorzugsweise 10 bis 80 Gew.-Teile, insbesondere 25 bis 75 Gew.-Teile A.1 und
- b. 10 bis 99,5 Gew.-Teile, vorzugsweise 20 bis 90 Gew.-Teile, insbesondere 75 bis 25 Gew.-Teile A.2 (bezogen auf A.1 und A.2),

5 wobei die Mischung wenig Restmonomere, nämlich kleiner/gleich 3ppm Acrylnitril und kleiner/gleich 20 ppm Vinylcyclohexen und 20 ppm Ethylbenzol und kleiner/gleich 80 ppm Styrol enthält und einen Yellowness-Index kleiner/gleich 30 aufweist.

10 Weiterhin sind besonders geeignete Mischungen auch solche, die D.1 und/oder D.2 sowie andere Thermoplaste und ggf. weitere Zusatzstoffe enthalten. Andere Thermoplaste sind vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe der Polycarbonate, Polyester-carbonate, Polyalkylenterephthalate, Polyamide oder Mischungen daraus.

Die Zusammensetzungen enthalten vorzugsweise

15 b. 10 bis 70 Gew.-%, insbesondere 15 bis 60 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 20 bis 40 Gew.-% Polycarbonat, Polyester-carbonat, Polyalkylenterephthalat oder Gemische daraus oder Polyamid,

c. 90 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 85 bis 40 Gew.-%, insbesondere 80 bis 60 Gew.-% D.1 oder D.2 oder Mischungen daraus,

20

wobei die Summe der Gew.-% aller Komponenten 100 ergibt, mit der Maßgabe, dass mindestens eine der Komponenten D.1 und D.2. oder Mischungen daraus wenig Restmonomere, nämlich kleiner/gleich 3 ppm Acrylnitril und kleiner/gleich 20 ppm Vinylcyclohexen und 20 ppm Ethylbenzol und kleiner/gleich 80 ppm Styrol enthalten und einen Yellowness-Index kleiner/gleich 30 aufweisen.

25

30 Geeignete Polycarbonate und/oder Polyester-carbonate sind bekannt oder nach bekannten Verfahren herstellbar (zur Herstellung aromatischer Polycarbonate siehe beispielsweise Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Interscience Publishers, 1964 sowie DE-A1-3 832 396; zur Herstellung aromatischer Polyester-carbonate beispielsweise die DE-A1-3 077 934).

Die erfindungsgemäßen Formmassen können hergestellt werden, indem man die Bestandteile in bekannter Weise vermischt und bei erhöhten Temperaturen, vorzugsweise bei 200 bis 350°C, in üblichen Vorrichtungen, wie Innenknetern, Extrudern oder Doppelwellenschnecken, schmelzcompoundiert oder schmelzextrudiert. Die Bestandteile können nacheinander oder gleichzeitig gemischt werden.

Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen eignen sich aufgrund ihrer sehr guten mechanischen Eigenschaften zur Herstellung von Formkörpern jeglicher Art, insbesondere solchen mit erhöhten Anforderungen an Bruchbeständigkeit. Insbesondere können Formkörper durch Spritzguss hergestellt werden. Beispiele für herstellbare Formkörper sind: Gehäuseteile jeder Art, z.B. für Haushaltsgeräte wie Saftpressen, Kaffeemaschinen, Mixer, für Büromaschinen wie Monitore, Drucker, Kopierer, oder Abdeckplatten für den Bausektor und Teile für den Kfz-Bereich. Sie sind außerdem auf dem Gebiet der Elektrotechnik einsetzbar, weil sie sehr gute elektrische Eigenschaften haben.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Formmassen beispielsweise zur Herstellung von folgenden Formkörpern bzw. Formteilen verwendet werden:

1. Innenausbauteile für Schienenfahrzeuge (FR)
2. Radkappen
3. Gehäuse von Kleintransformatoren enthaltenden Elektrogeräten
4. Gehäuse für Geräte zur Informationsverbreitung und -Übermittlung
5. Gehäuse und Verkleidung für medizinische Zwecke
6. Massagegeräte und Gehäuse dafür
7. Spielfahrzeuge für Kinder
8. Flächige Wandelemente
9. Gehäuse für Sicherheitseinrichtungen
10. Kfz-Spoiler
11. Wärmeisolierte Transportbehältnisse

12. Vorrichtung zur Haltung oder Versorgung von Kleintieren
13. Formteile für Sanitär- und Badeausrüstungen
14. Abdeckgitter für Lüfteröffnungen
15. Formteile für Garten- und Gerätehäuser
- 5 16. Gehäuse für Gartengeräte

Eine weitere Form der Verarbeitung ist die Herstellung von Formkörpern durch Tiefziehen aus vorher hergestellten Platten oder Folien.

- 10 Nachfolgend wird die Erfindung anhand von Beispielen sowie der lediglich ein bevorzugtes Ausführungsbeispiel darstellenden Zeichnung näher beschrieben. In der Zeichnung zeigen

15 Fig. 1 eine bevorzugt ausgebildete Seiherschnecke als Abpressvorrichtung, schematisch im Längsschnitt,

Fig. 2 schematisch einen konventionellen Mischkneteter,

20 Fig. 3 eine Abwicklung eines ersten Rotors eines für das Verfahren geeigneten Mischkneteters und

Fig. 4 eine Abwicklung des zweiten Rotors des oben genannten Mischkneteters.

Beispiele für die Komponente D.1:

Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat mit einem Styrol/Acrylnitril-Verhältnis von 72 : 28 und einer Grenzviskosität von 0,55 dl/g (Messung in Dimethylformamid bei 20°C).

5

Beispiele für die Komponente D.2:

D.2/50 (Einsatzprodukt für die erfindungsgemäße Komponente D.2/18).

- 10 Pfropfpolymerisat von 40 Gew.-Teilen eines Copolymerisats aus Styrol und Acrylnitril im Verhältnis von 73 : 27 auf 60 Gew.-% teilchenförmigen vernetzten Polybutadienkautschuk (mittlerer Teilchendurchmesser $d_{50}=0,3 \mu\text{m}$), hergestellt durch Emulsionspolymerisation. Der wässrige Latex wird in der üblichen Weise mit Salzen bzw. mit Säuren gefällt, das Fällgut wird in fester, feuchter Form durch
- 15 Filtration mit einer Wäsche isoliert. Der Wassergehalt beträgt 50 %.

A.2/30 (Einsatzprodukt für die erfindungsgemäße Herstellung der Copolymerisate)

- 20 Pfropfpolymerisat von 40 Gew.-Teilen eines Copolymerisats aus Styrol und Acrylnitril im Verhältnis von 73 : 27 auf 60 Gew.-% teilchenförmigen vernetzten Polybutadienkautschuk (mittlerer Teilchendurchmesser $d_{50}=0,3 \mu\text{m}$), hergestellt durch Emulsionspolymerisation. Der wässrige Latex wird in der üblichen Weise mit Salzen bzw. mit Säuren gefällt, das Fällgut wird filtriert, mit Wasser gewaschen und zentrifugiert. Das Produkt hat eine Feuchte von 30 %. Es weist einen Salzgehalt auf
- 25 die Trockensubstanz bezogen wie D 2/1 auf.

D.2/1 (Vergleichskomponente für die konventionelle Herstellung von ABS-Copolymerisaten)

- 30 Pfropfpolymerisat von 40 Gew.-Teilen eines Copolymerisats aus Styrol und Acrylnitril im Verhältnis von 73 : 27 auf 60 Gew.-Teile teilchenförmigen vernetzten Poly-

butadienkautschuk (mittlerer Teilchendurchmesser $d_{50}=0,3 \mu\text{m}$), hergestellt durch Emulsionspolymerisation. Der wässrige Latex wird in der üblichen Weise mit Salzen bzw. mit Säuren gefällt, das Fällgut wird filtriert, mit Wasser gewaschen, zentrifugiert und in einem Stromtrockner getrocknet (ca. 1 % Feuchte). Es weist einen Salzgehalt bezogen auf die Trockensubstanz (ppm) wie folgt auf:

Mg: 520; Na: 200; K: 140. Da keine weiteren Reinigungsschritte erfolgen, findet sich dieser Salzgehalt in den Formmassen wieder.

10 Erfindungsgemäßes Beispiel 1

(Die Messungen der Restmonomeren und des Yellowness-Index erfolgen wie beim Vergleichsbeispiel.)

15 Herstellung von Ppropfpolymer D.2/18:

Das Ppropfpolymer D.2/50 wird aus der Filtration als Feuchtgut mit einem Wassergehalt von 49 % entnommen und mit einer Rate von 534 kg/h einer bevorzugt verwendeten und in Fig. 1 dargestellten Seiherschnecke vom Typ Expeller® der Fa. Anderson International, Cleveland, Ohio zugeführt. Die Schnecke 1 weist einen Durchmesser von 6 inch auf. Einem Einzugsgehäuse 2 von 11 inch Länge folgt ein Entwässerungsgehäuse 3, von 22 inch Länge, das aus Stäben 4 aufgebaut ist. Die Gangsteigung der Schnecke 1 beträgt im Einzug 4,5 inch und komprimiert schrittweise auf 2 inch. Der Kerndurchmesser der Schnecke 1 beträgt über die gesamte Länge der Schnecke 1 3,25 inch. Der Austrittsquerschnitt kann mit Schiebern 5 teilweise verschlossen werden. Am Austritt aus der Schnecke 1 wird ein eventuell vorhandener Grobanteil durch vier rotierende Messer 6 und feststehende Messer 7 zerkleinert.

Die Schnecke 1 wird mit einer Drehzahl von 70 upm betrieben. Durch die Schlitze des Entwässerungsgehäuses 3 werden 215 kg/h Wasser abgepresst. Der Feststoffanteil im Wasser ist $< 1 \%$. An der Düse erhält man 319 kg/h an entwässertem Ppropf-

polymer mit 15 % Restfeuchte. Das Polymer verlässt die Maschine überwiegend in Pulverform. Durch eine Siebanalyse wird festgestellt, dass der plastifizierte Anteil kleiner als 5 % ist. Die Temperatur der Polymeren bleibt während der Verarbeitung < 50°C. Das Produkt weist auf die Trockensubstanz bezogen einen Salzgehalt (ppm) wie folgt auf:

Mg: 300

Na: 120

K: 90

Herstellung von ABS Copolymer:

Das derart entwässerte Pfropfpolymer D.2/18 wird mit 66,2 kg/h dem gegenläufigen Knetreaktor ORP12 aus dem Vergleichsbeispiel 1 zugeführt. Außerdem werden 18,75 kg/h des Thermoplasten als Schmelze mit einer Temperatur von 230°C zugegeben. Die Rotoren drehen wie im Vergleichsbeispiel mit einer Drehzahl von 120 bzw. 25 Umdrehungen pro Minute. Die Apparatewände werden mit einer Temperatur von 280°C beheizt. Die eingetragene mechanische Leistung beträgt 7 kW. Das Produkt wird mit 75 kg/h bei einer Temperatur von 225°C extrudiert. Die mechanische Leistung ist gegenüber dem Vergleichsbeispiel mehr als verdoppelt und die Durchsatzleistung um 75% gesteigert.

Vergleichsbeispiel 1 (= Beispiel nach EP-A1-0 867 463):

Die eingetragene mechanische Leistung beträgt 3 kW. Wenn der Durchsatz gesteigert wird, treten Wasserdampfblasen im extrudierten Strang auf und man verliert einen Teil des Pulvers mit den Brüden.

Erfindungsgemäßes Beispiel 2:

5 54,27 kg/h des teilweise entwässerten Ppropfpolymeren D.2/30 mit 26,3 % Wasser und 20 kg/h der Thermoplastschmelze D.1 mit einer Temperatur von 230°C werden dem gleichsinnigen Knetreaktor CRP12 zugeführt.

10 Der Knetreaktor hat in der konventionellen und in Fig. 2 schematisch dargestellten Ausführung zwei gleichsinnig drehende Rotoren. Die Rotoren setzen sich jeweils aus einer beheizten Kernwelle 8 und 9 zusammen, welche jeweils eine Vielzahl paralleler Scheiben 10 tragen, wobei an einem Rotor vier und am anderen Rotor fünf Knetbarren 11 an jeder Scheibe 10 angebracht sind. Die Drehzahlen der Rotoren haben das umgekehrte Verhältnis. Die Knetbarren haben einen Anstellwinkel von 5° bzw. 4° zur Längsachse der Maschine, um die Transportwirkung der Rotoren zu verbessern. Insgesamt weist jeder Rotor elf Knetbarren tragende Scheiben 10 auf.

15 Schließlich zeigen die Fig. 3 und 4 die Anordnung der Knetbarren gemäß dem erfindungsgemäßen Ausführungsbeispiel. Dargestellt ist jeweils die Abwicklung der Rotoren 8' und 9'. Die Produktflussrichtung verläuft in der Darstellung von rechts nach links. Die Drehrichtung der Rotoren ist durch Pfeile P markiert. An der achten
20 Scheibe in Produktflussrichtung erfolgt eine Richtungsumkehr der Anstellung der Knetbarren von vorwärtsfördernden Knetbarren 11' zu rückfördernden Knetbarren 12'. Die vorwärtsfördernden Knetbarren 11' weisen dabei in der ursprünglichen Ausführung einen Winkel von 4° bzw. 5° zur Längsachse des Mischkneters auf. Die rückfördernden Knetbarren 12' weisen beispielhaft einen Winkel von 8,75° bzw. 7°
25 zur Längsachse des Mischkneters auf.

Die Rotoren drehen mit einer Drehzahl von 100 bzw. 80 Umdrehungen pro Minute. Die Gehäuse des Knetreaktors werden mit Thermalöl von 200°C beheizt. Die Wellen werden beim Anfahren der Maschine beheizt. Danach wird die Zufuhr von Thermalöl
30 zu den Wellen abgesperrt. Die Maschine bringt eine Knetleistung von 0,24 kWh/kg

ein. Das Produkt wird mit 60 kg/h bei einer Temperatur von 210°C aus dem Mischknetzer abgezogen. Der Betriebspunkt ist langzeitstabil.

Vergleichsbeispiel 2:

5

10

15

Der Knetreaktor wird in seiner üblichen Ausführungsform eingesetzt, d.h. alle Knetbarren haben eine förderaktive Anstellung von 5° bzw. 4°. 47,26 kg/h des teilweise entwässerten Pflropfpulvers D.2/30 und 16,66 kg/h der Thermoplastschmelze A.1 mit einer Temperatur von 230°C werden dem Knetzer zugeführt. Die Rotoren drehen mit einer Drehzahl von 100 bzw. 80 Umdrehungen pro Minute. Die Gehäuse des Knetreaktors werden mit Thermalöl von 200°C beheizt. Die Wellen werden beim Anfahren der Maschine beheizt. Danach wird die Zufuhr von Thermalöl zu den Wellen abgesperrt. Es ergibt sich kein stabiler Betrieb. Nach ca. 30 Minuten Betriebszeit treten Gasblasen im Strang auf und das Pflropfpulver wird mit dem Wasserdampf aus dem Knetzer getragen, da die Plastifizierung unzureichend ist.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von elastomermodifizierten Thermoplasten durch Mischen von Elastomer D), insbesondere von Kautschuk, der durch Ppropf-polymerisation mit einer Hülle aus einem thermoplastischen Kunststoff A) umgeben ist, mit einem thermoplastischen Kunststoff B), wobei das feuchte gepropfte Elastomer D), insbesondere ein Ppropfpolymer, das aus einem Latex gefällt ist, auf 1 bis 50 Gew.-%, insbesondere 5 bis 50 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 10 bis 40 Gew.-%, Restfeuchte entwässert und in den als Schmelze vorliegenden thermoplastischen Kunststoff B) eingemischt wird, wobei das gepropfte Elastomer D) vorentwässert wird und das Schmelzen des Elastomeren D), das Legieren des Elastomeren D) mit der Schmelze des thermoplastischen Kunststoffs B), sowie die Entfernung von weiteren organischen flüchtigen Bestandteilen C) in einem kontinuierlich durchlaufenen Knetreaktor mit Knetbarren erfolgt, der so aufgebaut ist, dass ein Teil der Knetbarren das Kunststoffmaterial in Richtung des Reaktoreinlasses rückfördert.
5
10
15
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Vorentwässern des Elastomeren D) in einer Zentrifuge, einer Entwässerungsschnecke oder in einer Sequenz beider Aggregate erfolgt.
20
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die zum Aufschmelzen, Aufheizen und Ausdampfen der Polymermischung notwendige Energie mechanisch über die Knetwirkung der Rotoren und thermisch über die Gehäuseflächen eines Knetreaktors eingebracht wird, wobei das Verhältnis zwischen in die Mischung einzubringender mechanischer und thermischer Energie von 4 : 1 bis 1 : 6, insbesondere von 2,5 : 1 bis 1 : 4 beträgt.
25

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Prozess in einem großvolumigen teilweise gefüllten Knetreaktor mit rotierenden Einbauten durchgeführt wird, in dem pro Liter Prozessraum nicht mehr als 5 kg/h Polymer durchgesetzt werden.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass bei der Mischung von gepfropftem Elastomer D) und Thermoplast B) zusätzlich Farb- und/oder Zuschlagstoffe zugegeben werden.
- 10 6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass Farb- und/oder Zuschlagstoffe der Polymermischung in einem dem Reaktor nachgeschalteten statischen Mischer zugegeben werden.
- 15 7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren in einem Knetreaktor mit Knetreaktoreinbauten durchgeführt wird, deren spezifische Antriebsleistung von 0,01 bis 1 kWh pro kg trockene Polymerschmelze, bevorzugt 0,05 bis 0,5 kWh/kg und besonders bevorzugt 0,05 bis 0,25 kWh/kg beträgt.
- 20 8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Kautschuk für das gepfropfte Elastomer D) ausgewählt ist aus der Reihe: Butadienkautschuk, Acrylnitril Butadienkautschuk, Styrol- Acrylnitril-Butadienkautschuk.
- 25 9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Hülle aus Kunststoff A ausgewählt ist aus der Reihe Styrol-Acrylnitril-(SAN)-Copolymere, Polystyrol, Polymethylmethacrylat, Polyvinylchlorid, Polycarbonat, Polybutylenterephthalat, Polyoxymethylen, Polymethylmethacrylat, Polyphenylensulfid, Polysulfone, Polyethersulfone und Polyamide
- 30 und Mischungen dieser Thermoplasten.

10. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Thermoplast B ausgewählt ist aus der Reihe Styrol-Acrylnitril-(SAN)-Copolymere, Polystyrol, Polymethylmethacrylat, Polyvinylchlorid, Polycarbonat, Polybutylenterephthalat, Polyoxymethylen, Polymethylmethacrylat, Polyphenylensulfid, Polysulfone, Polyethersulfone und Polyamide und Mischungen dieser Thermoplasten.
11. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Rückförderung der Knetbarren im Auslassbereich des Knetreaktors erfolgt.
12. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Vorentwässerung in einer kontinuierlichen Abpressvorrichtung, gegebenenfalls mit variabler Stauvorrichtung, insbesondere in einer Schneckenpresse erfolgt.
13. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Vorentwässerung bei einer Temperatur unterhalb der Glas temperatur des Thermoplasten A), bevorzugt kleiner 90°C ausgeführt wird.
14. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass bei der Vorentwässerung eine Energie von 0,018 bis 0,05 kWh/kg Polymer, bevorzugt 0,018 bis 0,03 kWh/kg Polymer aufgewendet wird.
15. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass der Wassergehalt des Produktes der Vorentwässerung 10 bis 23 Gew.-%, bevorzugt bei 16 bis 21 Gew.-% beträgt.
16. Knetreaktor, insbesondere zur Durchführung eines Verfahrens nach Anspruch 1, mindestens ausgestattet mit zwei achsparallelen Wellen (8', 9'), wobei auf beiden Wellen (8', 9') Scheiben (10) mit an ihrem Umfang angeordneten Knetbarren (11', 12') zur Förderung des Reaktionsgemisches vorgesehen

sind, mit einem die Einbauten umschließenden Gehäuse mit mind. zwei Einlässen und einem Austrag für das Produkt, einem Antriebsmittel für die gleich- oder gegensinnige Rotation der Wellen (8', 9') sowie einer Heiz-/Kühleinrichtung, dadurch gekennzeichnet, dass ein Teil der Knetbarren (11', 12') einen solchen Anstellwinkel zu ihrer Bewegungsrichtung aufweisen, dass sie bei einer durch das Antriebsmittel bewirkten Drehung der Wellen (8', 9') das Produkt vom Austrag weg in Richtung der Einlässe fördern.

5

17. Knetreaktor nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass die an den drei bis fünf zum Austrag nächststehend angeordneten Scheiben (10) befindlichen Knetbarren (12') einen Anstellwinkel mit Rückförderungswirkung aufweisen.

10

18. Formmassen hergestellt aus elastomermodifizierten Thermoplasten erhalten nach einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15.

15

19. Formkörper hergestellt aus Formmassen gemäß Anspruch 18.

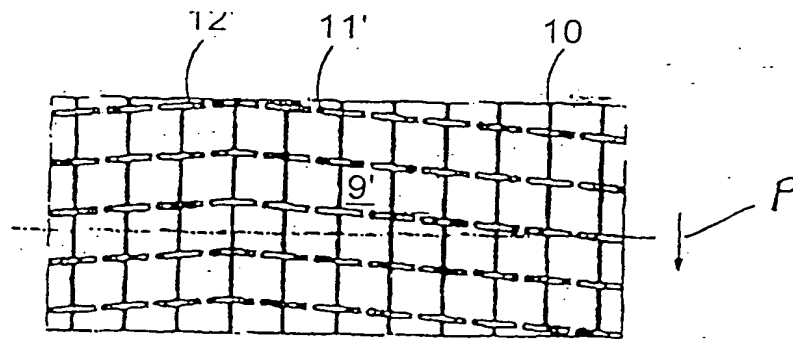
**Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von elastomermodifizierten
Thermoplasten**

Z u s a m m e n f a s s u n g

Die vorliegende Erfindung betrifft kautschukhaltige Copolymerisate, die wenig Restmonomere, nämlich kleiner/gleich 3 ppm Acrylnitril und kleiner/gleich 20 ppm Vinylcyclohexen und 20 ppm Ethylbenzol und kleiner/gleich 80 ppm Styrol enthalten und einen Yellowness-Index von kleiner/gleich 30 aufweisen. Diese Copolymerisate eignen sich zur Herstellung von Formmassen und hochwertigen Formkörpern. Ferner betrifft die Erfindung ein Verfahren sowie bevorzugte Vorrichtungen zur Herstellung solcher kautschukhaltigen Copolymerisate.

(Fig. 4)

Fig. 4



LeA 34 667

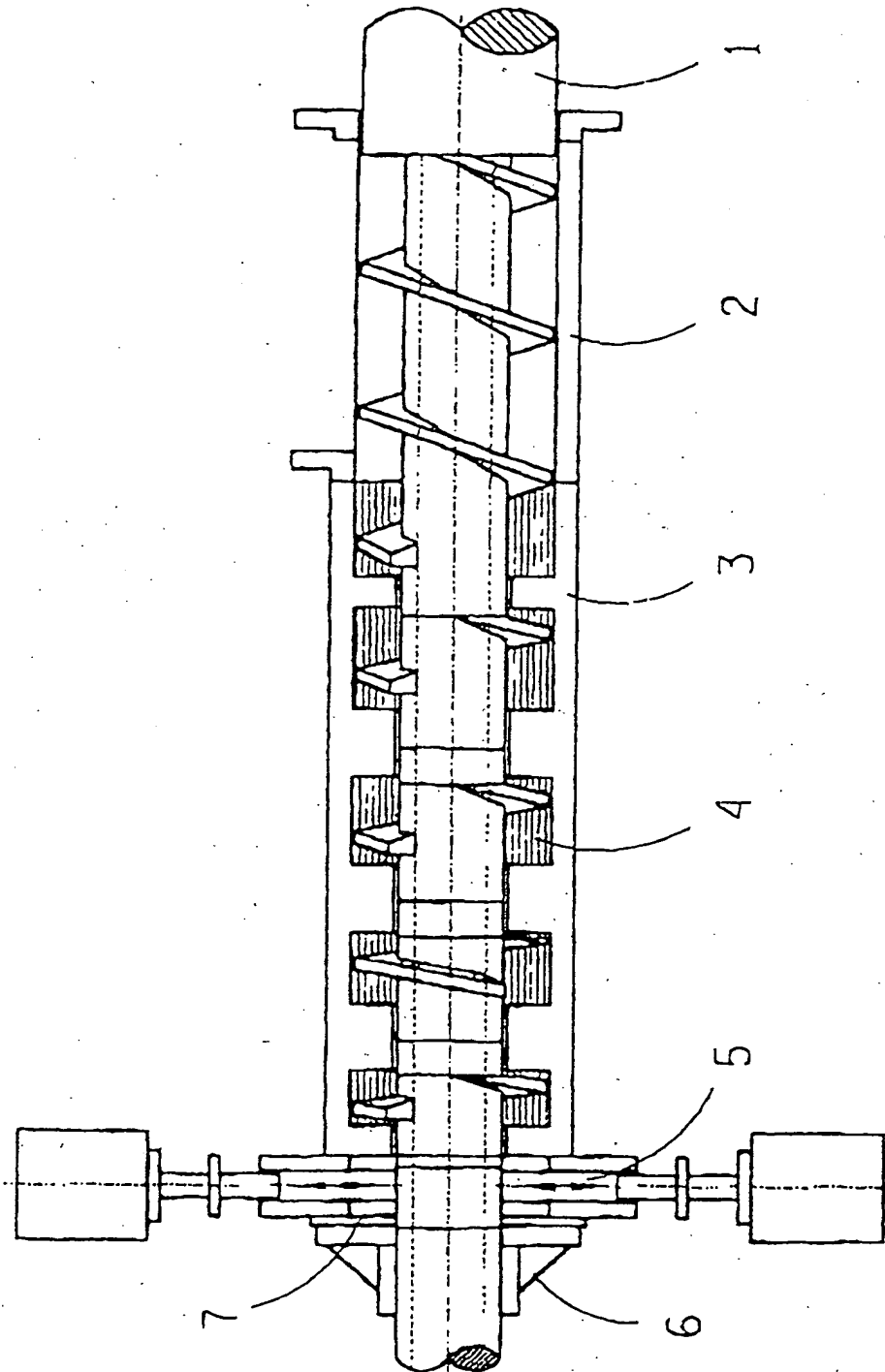


Fig. 1

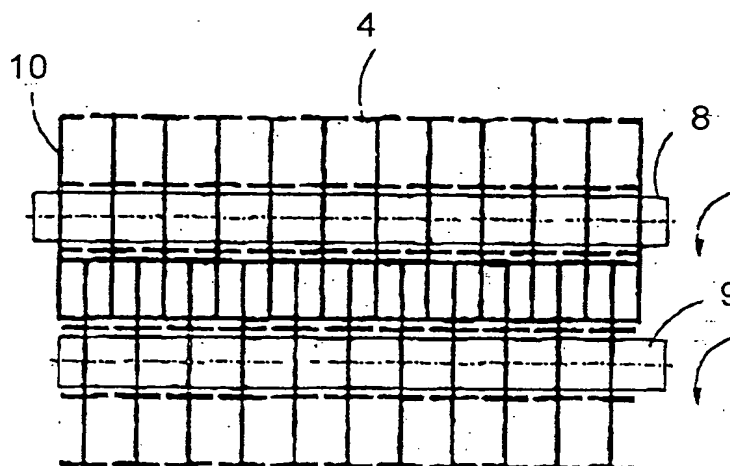


Fig. 2

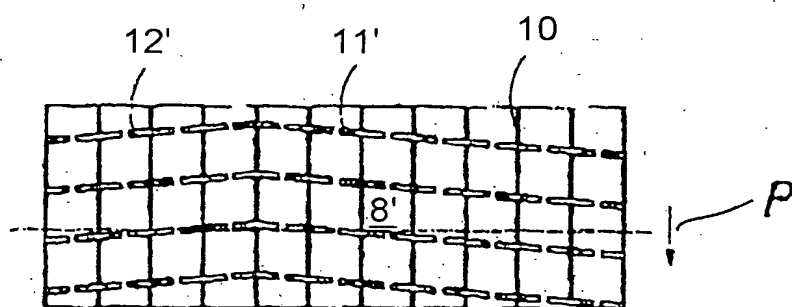


Fig. 3

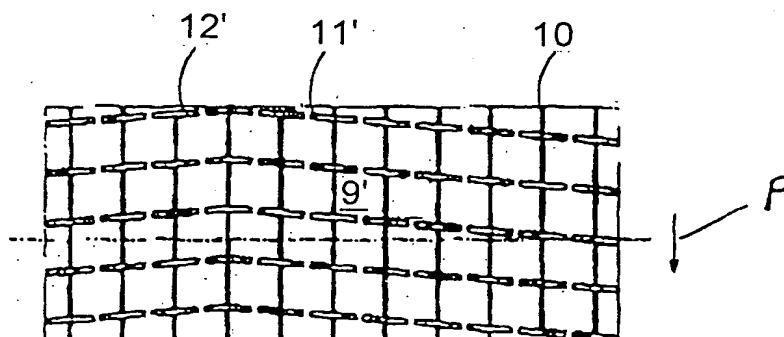


Fig. 4